# Untersuchungen über die Laccainsäure

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

HELEN MITREA

Apothekerin von Bern

BUCHDRUCKEREI BERNER TAGBLATT - BERN - 1934

## Curriculum Vitae.

Nach Absolvierung der stadtbernischen Primar- und Mittelschulen, widmete ich mich dem Studium der Pharmazie, das ich im Herbst 1932 mit dem Staatsexamen abschloss. Anschliessend begann ich mit meiner Promotionsarbeit, und war zugleich als Assistentin am pharmazeutischen Institut der Universität Bern tätig.

# Untersuchungen über die Laccainsäure

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

HELEN MITREA

Apothekerin von Bern

Auf Antrag von Herrn Prof. Dr. P. Casparis
von der philosophischen Fakultät II angenommen

Bern, den 1. März 1934 Der Dekan: Prof. Dr. E. Hugi

BUCHDRUCKEREI BERNER TAGBLATT - BERN - 1934

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Tschirch im Wintersemester 1931/32 begonnen und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Casparis im Wintersemester 1933/34 zu Ende geführt.

Meinen beiden hochverehrten Lehrern möchte ich für ihre wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT GEWIDMET

# Inhaltsverzeichnis.


I. Einleitung . . . . . 5
A. Biologisches . . . . . 5
B. Chemisches . . . . . 7
II. Theoretischer Teil . . . . . 13
III. Experimenteller Teil . . . . . 18
1. Darstellung des Farbstoffs . . . . . 18
2. Derivate der Laccainsäure . . . . . 21
A. Azetylprodukt . . . . . 21
B. Benzoylierung
α Benzoylchlorid . . . . . 24
β Dinitrobenzoylchlorid . . . . . 25
C. Methylierungsversuche . . . . . 27
3. Zinkstaubdestillation . . . . . 30
4. Anderer Abbau des Stocklacks zur Gewinnung der Laccainsäure 31
5. Darstellung der Laccainsäure nach Dimroth . . . . . 32
6. Trennungsversuche mit Hilfe von Lösungsmitteln . . . . . 33
7. Kapillaranalytische Untersuchungen . . . . . 38
8. Spektralanalytische Untersuchungen . . . . . 39
Literaturangaben . . . . . 40

# I. Einleitung.

## A. Biologisches.

Der Stocklack ist das Produkt von verschiedenen, zu der Hemipteren-Abteilung der Coccidae-Tachardiinae gehörenden Schildläusen. Er wird besonders in den Zentralprovinzen Vorderindiens gewonnen. Zwecks Vermehrung der Schildläuse und Erzeugung von Stocklack durch dieselben, werden diese vielfach in neuerer Zeit in Kultur genommen. Je nach der Coccide und der Wirtspflanze werden die Handelsprodukte mit verschiedenen Namen belegt.

Die wichtigste Art stammt von Lakshadia indica *(Mahdihassan)*, früher Coccus lacca *(Kerr)* genannt, deren Wirtspflanze eine Leguminose, Butea frondosa ist. Andere Wirtspflanzen gehören zu den Rhamnaceen wie Zizyphus Jujuba, oder zu den Sapindaceen, wie Schleicheria Trijuga. So unterscheidet man beispielsweise: Palas, Ber Kusum[1]).

Die Lakshadia hat zwei Generationen[2]). Die erste Generation schlüpft bei heissemWetter (Mitte Juni bis Anfang August) aus, die andere zwischen Mitte Oktober und Anfang Januar. In beiden Fällen gehen die Larven aus den weiblichen Insekten hervor. Sofort „schwärmen" sie aus, d. h. suchen sich einen jungen saftigen Zweig der Wirtspflanze und saugen sich hier mit ihrem Rüssel fest. Der Nahrungsstrom der Pflanze ermöglicht der Larve ihre Entwicklung. Bald nachher beginnt die Harzausscheidung. Nach einem Monat hat sich die Larve zum Insekt entwickelt. Nach der Befruchtung der weiblichen Insekten beginnt die Harzsekretion stark zuzunehmen. Zwei bis drei Monate später erscheinen die Larven, die sich wiederum an einem kräftigen Zweig festsaugen. Da wir zwei Generationen kennen, kann der Stocklack zweimal im Jahr geerntet werden.

Der Stocklack als wichtiger Exportartikel Indiens, war in neuerer Zeit Gegenstand einer grossen Reihe biologischer Arbeiten. Im „Journal of the Indian Institute of Science" veröffentlichte *Mahdihassan* 1924 „Early recognition of sex among lac insects".

Nur die weiblichen Insekten vermögen vollwertigen Stocklack zu produzieren. Das Mengenverhältnis zwischen männlichen und weiblichen Insekten ist also für die Produktion wichtig. *Mahdihassan* untersuchte es in seiner Abhängigkeit von den verschiedenen Jahreszeiten (während, nach und vor dem Monsum). Er kam zu folgenden Resultaten: Die Feuchtigkeitsverhältnisse des Klimas während des Ei-Stadiums, vor der Befruchtung und die Natur der Species bestimmen das Geschlechtsverhältnis. Daraus können Schlüsse für die Qualität der Brut gezogen werden, und gleichzeitig hat man einen gültigen Faktor zum Ermessen des Ernteertrages.

Verschiedene Mitarbeiter von *G. J. Fowler*, am Indian Institute of Science gaben 1924 „Studies in Biochemistry"[3]) heraus. Die Arbeit von *M. Sreenivasaya* beschäftigt sich mit der Ernährung der Lackinsekten, die eine ausschlaggebende Rolle spielt. Wenn sie nicht zweckmässig ist, können daraus geringe Vermehrungsfähigkeit, spärliche Harzabsonderung oder übermässiger innerer Parasitismus, der zum Zugrundegehen ganzer Kolonien führen kann, resultieren.

Das Insekt selbst, d. h. seine ganze Entwicklung, wurde von *Mahdihassan*[4]) in späterer Untersuchung genau studiert. Dabei machte er folgende interessante Beobachtung. Bis dahin kannte man bei den Cocciden in der Literatur nur zwei Stadien zwischen der Larve und dem ausgewachsenen weiblichen Insekt. Bei der weiblichen Stocklack-Larve konnten aber drei Häutungen festgestellt werden.

Speziell mit dem zweiten Larvenstadium der weiblichen Lackschildlaus beschäftigte sich *Mahdihassan*[5]) in einer weitern Arbeit. Die erste Häutung ist leicht zu erkennen, etwas schwerer die dritte, die den Uebergang der Larve zum Imaginalstadium bildet. Der Autor weist das dritte Larvenstadium, das mit der zweiten Häutung zusammenfällt, an Hand von Abbildungen nach. Es gibt ca. 40 verschiedene Arten von Lackinsekten. Die Frage, wie man echte Lackinsekten, die den guten Handelsstocklack liefern, von den sogenannten Pseudolackinsekten unterscheiden kann, beantwortet *Mahdihassan*[6]) in seiner Arbeit „Die männlichen Lack- und Pseudolackinsekten". Letztere zeigen eine auffallende Wachsarmut. Diese tritt besonders schön zutage nach dem Behandeln mit Alkalien, die Farbstoff und Harz weglösen. Findet man anderseits zu gleicher Zeit weibliche und männliche Lackinsekten, so sind letztere nie alle beflügelt, wenn wir eine echte Art vor uns haben, während bei den Pseudo-Lackinsekten unbeflügelte Männchen unbekannt sind.

*A. Tschirch*[7]) fand in der Leibeshöhle der Lackshadia indica hefeartige Mikroorganismen (Laccomyces symbioticus), die sich als farbstoffbildend erwiesen (Laccainsäure). Wachs und Harz dagegen sind Produkte der Schildlaus selbst. Die rote Laccainsäure spielt die Rolle eines Schutzfarbstoffs. Es sei erwähnt, dass das Absorptionsspektrum der Säure Aehnlichkeit zeigt mit dem der roten Bakterien[8]), speziell Bacterium prodigiosum.

Das Isolieren und Züchten dieses farbstoffbildenden mit der Lackshadia in Symbiose lebenden Pilzes gelang in Indien und wird in der Arbeit von *M. Sreenivasaya* und *Mahdihassan*[9]) „Study of Symbiotic Fungus from Mysore Lac Insect" geschildert.

Der Vollständigkeit halber seien noch folgende Arbeiten von *S. Mahdihassan*[10]) erwähnt:

„The probable occurance of sex-reversal among lac-insects".

„Early sexual and other dimorphisms among lac-insects".[11])

## B. Chemisches.

### *Allgemeines.*

Der Harzgehalt des Stocklacks bedingt seine weitverbreitete Anwendung in der Technik. Die Droge selbst wird nicht als solche exportiert, sondern als sogenannter Schellack, d. h., nachdem der rote wasserlösliche Farbstoff und das Wachs durch Auswaschen entfernt, und das Harz ausgeschmolzen wurde.

Vollständige Literaturangaben und teilweise kurze Zusammenfassungen der Arbeiten sind zu finden in:

*A. Tschirch*: Handbuch der Pharmakognosie, Die Harze und die Harzbehälter, und den Dissertationen von *A. Farner*[12]) und *F. Lüdy*[13]), die beide unter der Leitung von Herrn *Prof. A. Tschirch* entstanden sind.

Der vollständige Abbau[14]) des Stocklacks wird in der Arbeit von *Lüdy* geschildert. Er sei hier kurz zusammengefasst um einen Ueberblick über die chemische Zusammensetzung des Stocklacks zu geben.

Die wasserlöslichen Bestandteile bilden: Die Laccainsäure, Kohlehydrate (Fructose, Arabinose), Eiweiss und anorganische Salze. Nachdem das Wasserlösliche durch Perkolation entfernt worden war, folgte eine Behandlung mit kaltem Alkohol nach demselben Verfahren. Durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser wurde ein Harz-Wachs-Gemisch erhalten,

das durch Ausziehen mit Aether im Soxhletapparat getrennt wurde. Das Aetherlösliche, das Harz, erwies sich als ein Gemisch von verschiedenen Säuren, der Aleuritinsäure $C_{16}H_{32}O_5$, einer Trioxypalmitinsäure, der Monooxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_3$, die teils in Lactid-, teils in Esterform gebunden sind *(Tschirch und Lüdy, Harries und Nagel)*. Da diese Säuren zur Fettreihe gehören, nennt *Tschirch* das Harz ein Aliphatoresin.

Im Aetherlöslichen wurden ausser dem Harz ein Riechkörper und das Erythrolaccin *(Tschirch-Farner)* $C_{15}H_{10}O_6$ isoliert. Letzteres ist der Farbstoff, der dem Schellack seine braune Farbe verleiht. Was in Aether nicht in Lösung ging, wurde mit siedendem Alkohol extrahiert. In diesem Anteil befindet sich das Wachs. Der eine Wachsester liess sich trennen in den Wachsalkohol, Tachardiacerol $C_{24}H_{50}O$ *(Tschirch und Lüdy)* und die Wachssäure Tachardiacerolsäure $C_{26}H_{52}O_2$ *(Tschirch und Schaefer)*, der andere Ester in Laccerol $C_{32}H_{66}O$ und Laccersäure $C_{32}H_{64}O_2$ *(Gascard)*. Nachdem so abgebaut wurde, bleiben die Tierkörper zurück, die durch den Adsorptionsfarbstoff, die Laccainsäure, dunkel gefärbt erscheinen. Mit verdünnter Kalilauge liess sich dieser entziehen.

Da nicht alle Fragen über das Stocklackwachs gelöst werden konnten, bildeten sie den Gegenstand der Arbeit von *Tschirch und Schaefer*[15]). Das in heissem Xylol lösliche Wachs konnten sie in drei verschiedene Teile trennen:

I. Im alkohollöslichen Teil:
der Alkohol: Tachardiacerol $C_{25}H_{52}O$ } 85% des Gedie Säure: Tachardiacerolsäure $C_{26}H_{52}O_2$ } samtwachses.

II. Im alkoholunlöslichen Teil:
der Alkohol: Laccerol $C_{32}H_{66}O$ } 15 %.
die Säure: Laccersäure $C_{32}H_{64}O_2$ }

III. Kohlenwasserstoff (Tachardiacerin) $C_{25}H_{52}$ 2%.

Ausserdem stellte *Schaefer* eine vergleichende Untersuchung verschiedener Stocklackarten nach folgenden Gesichtspunkten an: Gehalt an Feuchtigkeit, wasserlöslichen Stoffen, Gesamtharz, ätherlöslichem Harz, ätherunlöslichem Harz, alkohollöslichem Wachs und alkoholunlöslichem Wachs.

Es sei kurz die Zusammenstellung der Ergebnisse wiedergegeben:

1. In dem von männlichen Insekten erzeugten Stocklack ist ein grösserer wasserlöslicher Anteil enthalten und damit parallel

mehr wasserlöslicher Farbstoff (Laccainsäure). Umgekehrt sind weniger Wachs und Harz vorhanden.

2. Der von weiblichen Insekten produzierte Lack hat weniger Zucker und ätherlösliches Harz, dagegen mehr Wachs und Gesamtharz.
3. Siam-Stocklacke enthalten viel Zucker.
4. Lacke, die Acacia catechu als Wirtspflanze haben, liefern wenig Laccainsäure.

*Laccainsäure.*

Wie bei der Schellack-Fabrikation oben kurz erwähnt wurde, spielt der wasserlösliche, rote Farbstoff, die Laccainsäure, keine Rolle, d. h. er wird aus dem zerkleinerten, gemahlenen und gesiebten Stocklack durch Mazerieren mit Wasser entfernt und gewöhnlich nicht weiter verarbeitet. Doch wurde er seines hohen Färbungsvermögens wegen früher in den Handel gebracht. Heute ist er fast gänzlich verschwunden. Die Handelsnamen für diesen Farbstoff waren Lac-Lac und Lac-Dye.

Lac-Dye wurde dargestellt, indem man den Stocklack mit verdünnter Soda- oder Pottaschelösung oder aber mit warmem Wasser auszog, dann ansäuerte und anschliessend eindampfte.

Bei der Lac-Lac-Fabrikation wurde der mit schwacher Sodalösung erhaltene Auszug durch Alaun oder Kalkwasser und Tonerde gefällt. Auch als Zinnlack kam die Laccainsäure in den Handel.

Da die Laccainsäure in dieser Arbeit zur Untersuchung gelangt, seien die früher erschienenen Veröffentlichungen etwas näher erläutert:

1. *R. F. F. Schmidt*: Ueber die Laccainsäure, den Farbstoff des Lac-Dye. Diss. Zürich 1887.

In der Asche fand *Schmidt* als anorganische Bestandteile Kieselsäure, Tonerde, Eisen, Kalk und Magnesia.

Nach diesem Befund wurde wahrscheinlich mit Kalk gefällt, dem ein gewisser Zusatz von Ton zugegeben wurde, um bessere Filtration zu erzielen.

Die Laccainsäure macht 10,4—13,2% des Lac-Dye aus.

Da die Laccainsäure an eine ganze Reihe von Basen gebunden ist und noch organische Beimengungen vorhanden sind, war der Weg zur Reindarstellung des Farbstoffs, der schliesslich über eine Bleifällung mit nachfolgender Schwefelwasserstoffbehandlung führte,

ziemlich umständlich. *Schmidt* erhielt ihn zum Teil kristallinisch. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{16}H_{12}O_8$.

Durch vergleichende Spektralanalysen fand *Schmidt* Verwandtschaft zwischen Laccainsäure und Carminsäure. Früher hielt man beide Farbstoffe für identisch. Beim Behandeln mit Salpetersäure trat die Verschiedenheit der beiden Stoffe klar zutage. Während die Carminsäure Nitrococcussäure (Trinitrokresotinsäure) $C_6(NO_2)_3CH_3$—OH—COOH bildet, liefert die Laccainsäure Pikrinsäure.

Die Laccainsäure wurde schliesslich noch der Kalischmelze unterworfen, wobei ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und ein nicht flüchtiger Anteil gefunden wurde. Im ersteren fand *Schmidt* eine aromatische Oxycarbonsäure mit einem Schmelzpunkt von 142—143 Grad, im letzteren eine Säure mit roter Eisenchlorid-Reaktion und einem Schmelzpunkt von 285 Grad. Neben dieser Säure findet sich im gleichen Anteil eine Säure ohne Eisenchlorid-Reaktion, mit einem Schmelzpunkt von 169 Grad.

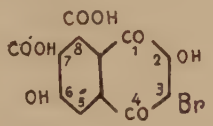
Es sei noch erwähnt, dass Carminsäure bei der Kalischmelze Coccinin (Anthranol-Derivat) bildet, während wir es also bei der Laccainsäure mit aromatischen Carbonsäuren zu tun haben.

2. *Dimroth und Goldschmidt*[16]): Ueber den Farbstoff des Stocklacks.

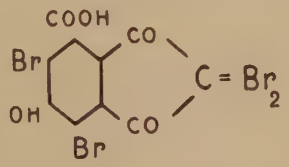
Im Gegensatz zu *Schmidt* verwendeten die Autoren den Stocklack als Ausgangsmaterial für die Beschaffung des Farbstoffs. Sie gingen folgendermassen vor: Der gemahlene Lack wurde in Wasser von 50 Grad eingetragen und unter Umrühren 12 Stunden stehen gelassen. Die abgeheberte und zwecks Abscheidung von Harz (?) mit Eisessig versetzte Lösung wurde eingedampft und nach dem Ansäuern mit Salzsäure der Kristallisation überlassen (Rohfarbstoff 1—1,5% des Stocklacks). Man gelangte zum Reinfarbstoff durch einmaliges Umkristallisieren in 85% Ameisensäure. Dieser beträgt 50% des Rohfarbstoffs. Bevor die Autoren zur Elementaranalyse schritten, kristallisierten sie noch zweimal in salzsäurehaltigem Wasser. Die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{14}O_{10}$.

Mit diesem Reinfarbstoff versuchten sie ohne Erfolg kristallinische Salze der Laccainsäure zu erhalten. Das Azetylprodukt $C_{28}H_{24}O_{15}$ erhielten sie durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. *Dimroth und Goldschmidt* nahmen infolge der Titration drei Azetylgruppen und ein Mol. Kristalleisessig an.

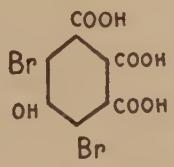
Bei der Reduktion der Laccainsäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub ging diese in die kristallisierbare Leukostufe über. Die Substanz ging aus der Laccainsäure hervor durch Addition von zwei Wasserstoffatomen und Wegnahme eines Sauerstoffatoms. Wurde die Laccainsäure in alkalischer Lösung, unter Anwendung von Manganchlorid als Katalysator mit Perhydrol ($2\frac{1}{2}$ bis 3 Sauerstoffatome) oxydiert, so entstand die Calainsäure: $C_{18}H_{14}O_{11}$. Die nachfolgende Reduktion mit schwefliger Säure führte nicht mehr zur Laccainsäure. Beim Titrieren ergaben sich für die Calainsäure drei Carboxylgruppen. Ferner wurde die Calainsäure in essigsaurer Lösung bromiert. Dieses gelbe Produkt nannten die Autoren β-Brom-Laccain: $C_{12}H_5O_8Br + 2\,H_2O$.




Durch weiteres Bromieren gelangten sie zum farblos kristallisierenden α-Brom-Laccain: $C_{10}H_2O_5Br_4$.




Mit Natronlauge oder besser mit Hypobromit liess sich das α-Brom-Laccain in Dibromphenol-Tricarbonsäure und Bromoform spalten.



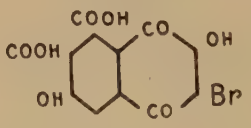

Beim Azetylieren des β-Brom-Laccain traten zwei Azetylgruppen ein, unter gleichzeitiger Anhydridbildung. Letztere deutete auf Orthostellung der beiden Carboxylgruppen.

Ausserdem wurde das β-Brom-Laccain noch oxydiert. Dabei erhielt man Oxy-Tri-carboxy-phenyl-glyoxylsäure. Diese Säure

erwies sich als eine α-Ketosäure, da sie mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenmonoxyd abspaltete und in die Phenol-Tetracarbonsäure überging.

Zum bessern Verständnis der Arbeit von *Dimroth und Goldschmidt* seien die Strukturformeln der Abbauprodukte in logischem Zusammenhang wiedergegeben:

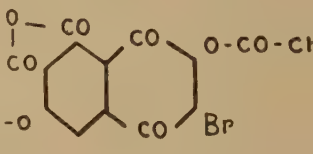
Laccainsäure $C_{20}H_{14}O_{10}$
$+ H_2O_2$:
Calainsäure $C_{18}H_{14}O_{11}$
$+$ Br
β-Brom-laccain
(2,6 Dioxy-3 Brom-1,4 Naphtochinon-7,8 Dicarbonsäure)




oxydiert:

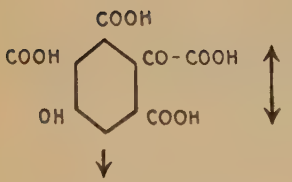
$+$ Br

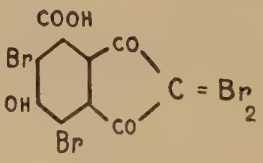
azetyliert:




Oxy-Tri-carboxyl-phenyl-glyoxylsäure

α-Bromlaccain



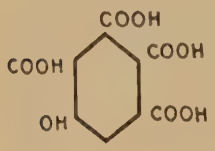



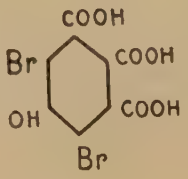

erhitzt $+ H_2SO_4$:

Phenol-Tetracarbonsäure

$+$ NaOBr:

Di-Bromphenol-Tricarbonsäure



# II. Theoretischer Teil.

Die bisherigen Untersuchungen über den roten, wasserlöslichen Farbstoff des Stocklacks, die *Laccainsäure*, haben die Konstitution dieser Verbindung noch nicht aufzuklären vermocht. Die gründliche Arbeit von *Dimroth* und *Goldschmidt* hat wahrscheinlich gemacht, dass es sich um ein Anthrachinonderivat handelt. Jedoch haben die von diesen Forschern erhaltenen Abbauprodukte (vergleiche Einleitung) noch keinen endgültigen Einblick in die Struktur der Laccainsäure vermittelt. Die Vermutung, dass es sich um ein Anthrachinonderivat handelt, ist bestärkt worden durch den Befund von *Tschirch* und *Lüdy*, die bei der Zinkstaubdestillation das Entstehen von Anthracen wahrscheinlich machen konnten. Für die Bruttozusammensetzung der Laccainsäure finden sich in der Literatur zwei Formeln, nämlich $C_{16}H_{18}O_8$ *(Schmidt)* und $C_{20}H_{14}O_{10}$ *(Dimroth und Goldschmidt)*.

Bei diesen immer noch lückenhaften Kenntnissen schien es geboten, den roten Farbstoff des Stocklacks einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, um wenn möglich weiteren Einblick in seine Konstitution zu gewinnen.

Zur Darstellung des Farbstoffes gelangte die Bleimethode, die, obschon etwas umständlicher als die Dimroth'sche, uns eher Gewähr für einen reinen Farbstoff zu bieten schien. Die Ausbeute an Rohfarbstoff betrug rund 1% des in Arbeit genommenen Stocklacks. Einige Färbeversuche damit zeigten, dass die Laccainsäure in Beizen sehr lichtecht zu färben vermag.

Der Rohfarbstoff, der ein Gemisch von kristallisiertem und amorphem Anteil darstellt, wurde durch Umkristallisieren aus angesäuertem Wasser schliesslich rein kristallinisch erhalten. Dabei zeigte indessen eine Kontrolle unter dem Mikroskop, dass die so gereinigte Laccainsäure offenbar nicht einheitlich ist. Zur Hauptsache bestand sie aus sternförmig gruppierten feinen roten Nädelchen neben kleineren Mengen von gelborange gefärbten, zumeist zu Drusen vereinigten flachen Prismen. Zunächst gelang es auf

keine Weise, diese beiden Fraktionen durch Kristallisation voneinander zu trennen. Die Feststellung, dass die Laccainsäure offenbar ein Gemisch ist, hat dem ursprünglichen Arbeitsplan eine andere Richtung gegeben. Wollte man mit Aussicht auf Erfolg an eine weitere Aufklärung der Konstitution des Farbstoffes herantreten, so konnte dies erst geschehen, nachdem es gelungen war, das erwähnte Gemisch zu trennen. Diese Aufgabe erwies sich als weit mühsamer als vorausgesehen, und die in dieser Arbeit niedergelegten weiteren Untersuchungen beschäftigen sich daher im wesentlichen mit deren Lösung.

Nachdem Trennungsversuche mit Hilfe von Lösungsmitteln vorerst erfolglos waren, versuchte man auf dem Wege über Derivate eine Zerlegung der beiden Farbstoffe zu erzielen.

Nachdem schon *Schmidt* vergeblich versucht hatte, einen kristallisierten Azetylester der Laccainsäure zu erhalten, gelang *Dimroth* dessen Darstellung. Nach diesem Autor entsteht ein Triazetylester, der mit einem Mol. Kristall-Eisessig kristallisiert. Obschon man sich genau an die Dimroth'sche Vorschrift hielt, gelang es nicht, ein einheitliches kristallisiertes Produkt zu gewinnen. Zwar erhielt man in kleinen Mengen eine in gelben Nadeln kristallisierende Substanz, deren Abtrennung jedoch nicht glückte. Auffallend war, dass sowohl bei dieser wie auch bei modifizierten Azetylierungsmethoden im azetylierten Produkt stets eine farblose Beimengung festzustellen war, deren Abtrennung zwar auch nicht glückte, deren Gegenwart jedoch den erwähnten Befund, dass die Laccainsäure ein Gemisch ist, bestätigte.

Keine besseren Resultate erzielte man durch Veresterung mit Benzoylchlorid und mit Dinitro (1, 3, 5)-benzoylchlorid. Da diese Ester immer noch Säuren und daher in wässerigen Alkalien löslich sind, konnte deren Reinigung von der mitentstandenen Benzoesäure bzw. Dinitrobenzoesäure nur schwierig durchgeführt werden. Jedoch auch nach dem Abtrennen dieser Nebenprodukte erhielt man stets amorphe Ester. Auch die Reinigung des Dinitrobenzoylesters über die α-Naphtylaminverbindung führte zu keinem Resultat, da sich diese als leicht löslich erwies.

Schliesslich versuchte man durch Methylierung eine Zerlegung zu erzielen. Mit Dimethylsulfat erhielt man kein kristallisierbares Reaktionsprodukt. Dagegen gelang es, in Vorversuchen mit kleineren Mengen Laccainsäure durch mehrfach wiederholtes Methylieren mit Diazomethan zu einem kristallisierten Produkt zu ge-

langen, das sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von gelben Nadeln und einer farblosen Substanz erwies. Damit schien auch hier bestätigt, dass die Laccainsäure aus zwei Körpern besteht. Als man diese Methylierung in grösserem Maßstab mit 12 g Laccainsäure durchführte, erhielt man bedauerlicherweise nur noch amorphe Substanzen, ohne dass es gelungen wäre, aufzuklären, weshalb dies im Gegensatz zum Vorversuch der Fall war.

Im weiteren wurde eine Zinkstaubdestillation durchgeführt, um wenn möglich aus dabei entstehenden verschiedenen Reduktionsprodukten einen Rückschluss ziehen zu können auf das Ausgangsmaterial. Ausserdem sollte der Befund von *Tschirch* und *Lüdy*, die im Zinkstaubdestillat durch die Reaktion von *Tambor* die Anwesenheit von Anthracen wahrscheinlich gemacht hatten, möglichst durch Gewinnung eines einheitlichen Körpers bekräftigt werden.

Die Ausbeute an Destillat betrug lediglich ca. 3,5%. Durch Reinigung mit Methylalkohol und anschliessende Sublimation gelang es, farblose, sich im Mikroschmelzpunktapparat bei 172 bis 174 Grad verflüchtigende Nadeln zu erhalten, deren weitere Identifizierung jedoch in Anbetracht der kleinen Menge nicht möglich war. Ebenso gelang es nicht, aus dem Rohdestillat ein kristallisiertes Pikrat zu gewinnen.

Nachdem durch die vorausgehenden Untersuchungen aufgezeigt wurde, dass die nach der Bleimethode hergestellte Laccainsäure ein Gemisch ist, das nach den bisher angewandten Methoden nicht zerlegt werden konnte, wurde versucht, den Farbstoff nach einer neuen Extraktionsmethode zu gewinnen. Diese bestand im wesentlichen darin, dass man die verschiedenen Bestandteile des Stocklacks (vergl. Einleitung) durch sukzessive Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, in denen die Laccainsäure unlöslich ist, entfernte und hierauf die letztere mit Wasser in Lösung brachte. Die Methode ergab aber, abgesehen davon, dass sie sehr umständlich und zeitraubend war, kein besseres Resultat als die der Gewinnung des Farbstoffes über den Bleilack.

Schliesslich schien es angezeigt, die Säure auch nach der Dimroth'schen Methode darzustellen, die im wesentlichen darin besteht, dass der Farbstoff mit warmem Wasser extrahiert, die wässerige Lösung konzentriert, der Rohfarbstoff mit Salzsäure niedergeschlagen und aus 85%iger Ameisensäure umkristallisiert wird. Die Gewinnung nach dieser Vorschrift war besonders erwünscht, um

feststellen zu können, ob *Dimroth* für seine Untersuchungen eine reine Säure oder ebenfalls das erwähnte Gemisch vorgelegen hat. Letzteres war von vornherein wahrscheinlicher, da *Dimroth* selbst von der verschiedenen Farbe der Kristalle spricht, sie aber ihrer verschiedenen Grösse zuschreibt. Die genau nach der Dimroth'schen Vorschrift hergestellte Laccainsäure zeigte in der Tat unter dem Mikroskop genau dasselbe Bild wie die nach der Bleimethode gewonnene, d. h. zur Hauptsache feine rote Nadeln, zu sternförmigen Gruppen vereinigt neben kleineren Mengen gelber, derber Prismen. Es dürfte demnach auch *Dimroth* ein Farbstoffgemisch vorgelegen haben.

Um schliesslich doch zu einer einheitlichen Substanz zu gelangen, wurden erneute zahlreiche Versuche unternommen, die nach der Bleimethode gewonnene Säure durch Behandlung mit neutralen Lösungsmitteln zu zerlegen. Nach zahlreichen vorerst vergeblichen Bemühungen gelang dies endlich auf folgendem Wege: Unter genauer mikroskopischer Kontrolle konnte festgestellt werden, dass der in derberen Kristallen vorliegende gelbe Anteil bei mehrmaligem längerem Auskochen mit Essigäther in Lösung geht, während der rote Farbstoff darin beinahe unlöslich ist. Die so abgetrennte gelbe Fraktion liess sich aus Methylalkohol frei von der roten Komponente kristallisiert gewinnen, während der in Essigäther unlösliche rote Anteil durch Umkristallisieren aus Wasser ohne Beimengung von gelben Kristallen ebenfalls kristallisiert zu erhalten war.

Der rote Farbstoff bildet die Hauptmenge der kristallisierten Rohlaccainsäure. Man erhielt ihn daraus im Betrage von 75%. Er stellt dieselben feinen, sternförmig gruppierten Nädelchen dar, als die er schon im Rohfarbstoff vorliegt. Wir bezeichnen ihn im folgenden als α-*Laccainsäure*. Der gelbe Farbstoff zu 16,5% aus der Rohsäure isoliert, kristallisiert in flachen Prismen, die meistens zu Drusen vereinigt sind. Wir nennen ihn β-*Laccainsäure*. Beide Farbstoffe zersetzten sich ohne zu schmelzen. Beide enthalten noch Spuren von Aschebestandteilen, die zu entfernen vorläufig noch nicht möglich war.

Für die α-Laccainsäure erhielt man die Formel: $C_{18}H_{12}O_9 . 2\,H_2O$. Für die β-Laccainsäure stimmen die erhaltenen Werte am besten auf die Formel: $C_{25}H_{18}O_{12}$, jedoch fallen dann die Werte für die gefundenen Molekulargewichte erheblich zu niedrig aus. Für die eventuell in Frage kommenden Formeln $C_{20}H_{14}O_{10}$ oder $C_{20}H_{16}O_{10}$

sind die gefundenen Kohlenstoffwerte erheblich zu hoch, während die gefundenen Molekulargewichte gut übereinstimmen. Die Frage nach der Bruttoformel der β-Laccainsäure muss nach Beschaffung neuen Materials noch geprüft werden.

Dass die beiden Farbstoffe chemisch offenbar nahe verwandt sind, ergibt sich aus den kapillaranalytischen und spektroskopischen Untersuchungen (vergl. Experimenteller Teil).

# III. Experimenteller Teil.

## 1. Darstellung des Farbstoffes.

Als Ausgangsmaterial benutzte man den Handelsstocklack, der von der Firma Dr. Grogg, Bern, bezogen wurde. Der Lack war von den Zweigen befreit und bildete grosse, walzenförmige, helle bis dunkelbraune Stücke. Beim Zerkleinern erwies er sich als ausserordentlich hart und spröde. Der Lack wurde maschinell zu einem grobkörnigen Pulver zerkleinert. Vom feinsten Pulver wurde abgesiebt, da dieses sonst die Filtrierbarkeit der wässerigen Auszüge ausserordentlich erschwert. In grossen Glas- oder Steingutgefässen wurde nun der zerkleinerte Stocklack mit dem ca. 25fachen Quantum destillierten Wassers unter Umrühren mazeriert. Sehr bald färbte sich das Wasser rot. Die ersten Auszüge wurden nach halbtägigem Stehen abgehebert und filtriert. Die Filter mussten häufig gewechselt werden, da sie durch die feinen Stocklackpartikelchen, die trotz sorgfältigen Arbeitens mitgerissen wurden, rasch verstopften.

Zur Gewinnung der Laccainsäure aus dem wässerigen Stocklackauszug wurde nach der Bleimethode verfahren, denn auf diese Weise können schon die übrigen wasserlöslichen Substanzen wie Zucker, Eiweiss, anorganische Salze abgetrennt werden. Die filtrierten, wässerigen Lösungen wurden solange mit 1%iger wässeriger Bleiazetatlösung versetzt, bis die rote Farbe verschwunden war. Dabei fiel zuerst ein sehr voluminöser, hellvioletter Niederschlag aus. Beim weiteren Zusatz von Bleiazetatlösung wurde die Fällung dunkelviolett.

Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert, der Niederschlag abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen. Zum Trocknen brachte man den Bleiniederschlag auf Tonteller. Er sank dabei stark zusammen und färbte sich dunkler. Um den Bleilack zu reinigen und rascher zu trocknen wurde er mit konzentriertem Alkohol ausgewaschen, wobei sich letzterer schwach gelb färbte. Die getrocknete Bleiverbindung der Laccainsäure bildete fast schwarze Stücke von glänzendem Bruch.

Mehrere Kilogramm Stocklack wurden in der beschriebenen Weise mit Wasser mazeriert, bis sich die Auszüge nur noch schwach rosa färbten. Gänzliches Extrahieren ist beinahe unmöglich und auch nicht notwendig. Trotzdem kann die Mazeration je nach der angewendeten Menge Stocklack wochenlang andauern. Da sich der Alkohol, der zum Trocknen des Bleilacks verwendet wurde, gelb färbte, wurde die ganze Ausbeute folgendermassen behandelt. Nachdem aller wasserlösliche Farbstoff der Droge als getrockneter Bleilack vorlag, wurde er im Mörser zu grobem Pulver zerstossen und im Soxhletapparat solange mit siedendem Alkohol extrahiert, bis dieser farblos abfloss. Erst jetzt schritt man zur Entbleiung. Diese geschah mittels Salzsäure-Alkohol (Gemisch von 10 Teilen verdünnter Salzsäure, 10%, und 90 Teilen Weingeist, 90%). In einem mit Filter versehenen geräumigen Tropftrichter brachte man den gereinigten Bleilack und übergoss ihn mit soviel Salzsäure-Alkohol, dass er gerade mit der Flüssigkeit bedeckt war. Das sich bildende farblose Bleichlorid blieb auf dem Filter zurück, während sich der freie Farbstoff im Alkohol löste und durch das Filter floss. Sofort konnte man beobachten, wie sich die oberen Schichten entfärbten, der Salzsäure-Alkohol dagegen färbte sich intensiv orangerot. Sobald die Lösung an Farbstoff gesättigt war, öffnete man den Hahn des Tropftrichters und liess die Lösung solange in viel destilliertes Wasser einfliessen, bis sich im Wasser eine leichte Abscheidung von Farbstoff zeigte. Da grosse Mengen von Flüssigkeit vorlagen, wurde dieselbe auf mehrere grosse Porzellanschalen verteilt, auf dem Wasserbad stark konzentriert und zur Kristallisation gestellt.

Je nach der Konzentration, bis zu welcher eingedampft wurde, fiel die Laccainsäure mehr amorph oder kristallinisch aus. Dabei zeigten sich auch in der Farbe der Fällung wesentliche Unterschiede, indem verschiedene Farbnuancen vom braunrot bis hellrot zu beobachten waren, je nachdem der Farbstoff mehr amorphe oder kristallinische Anteile enthielt. Die Mutterlaugen wurden weiter eingedampft und daraus wieder Rohfarbstoff gewonnen. Die letzten Lösungen waren schliesslich stark dunkel gefärbt. Daraus liess sich kein Farbstoff mehr gewinnen. Die Ausbeute an so gewonnenem Rohfarbstoff betrug ca. 1% des verwendeten Stocklacks.

Mit diesem Rohfarbstoff wurden einige Färbeversuche auf weisser Seide vorgenommen. Der Farbstoff in kristallinischer Form ist karminrot, in saurer wässeriger Lösung orangerot, in alkalischer Phase rotviolett. Es wurde in verschiedenen Beizen gearbeitet:

| | |
|---|---|
| Calziumchlorid | lachsrot |
| Eisenchlorid | braunviolett |
| Bleiessig | blauviolett |
| Bleiazetat | rotviolett |
| Kaliumbichromat | blassorange |

Der Farbstoff erwies sich als sehr lichtecht, denn weder nach mehrstündiger direkter Sonnenbestrahlung, noch nach monatelangem Aufbewahren verlor er an Brillanz und Intensität. Diese Versuche beweisen, dass sich die Laccainsäure gut als Färbemittel eignet.

Es handelte sich jetzt darum, den Rohfarbstoff zu reinigen. Alle Autoren, die sich bis jetzt mit der Laccainsäure beschäftigt haben, konnten feststellen, dass diese selbst wie auch zum Teil ihre Derivate schwer in kristallinischer Form zu erhalten sind. Wenn aber, wie *Dimroth* zeigte, aus 90%iger Ameisensäure umkristallisiert wurde, so betrug die Ausbeute nur 50% und die Mutterlauge konnte nicht weiter verwendet werden.

Zunächst wurden die Löslichkeitsverhältnisse des Rohfarbstoffs festgestellt.

Er war löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol, Azeton, Eisessig.

Weniger löslich in Wasser.

Unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol.

Es wurde zunächst versucht, aus Gemischen wie Methylalkohol-Chloroform, Aethylalkohol-Aether zu kristallisieren, doch führte dies zu keinem Erfolg, weil neben Kristallen sich immer noch amorpher Farbstoff ausschied. Am besten gelang die Kristallisation aus angesäuertem Wasser. Der Nachteil dabei ist, dass trotz Impfen die Kristallabscheidung erst nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank beginnt.

Unter dem Mikroskop betrachtet erwies sich die so umkristallisierte Laccainsäure als sternförmige dichte Gruppen von roten feinen Nadeln und gelborange gefärbten derberen, zu Drusen angeordneten flachen Prismen.

Mit diesem rekristallisierten Produkt wurden eine Reihe orientierender Versuche angestellt.

Als versucht wurde, den Schmelzpunkt festzustellen, wurde beobachtet, dass die Laccainsäure sich zersetzte, ohne zu schmelzen.

Beim Sublimationsversuch mit einer geringen Menge Farbstoff verkohlte dieser ohne sichtbares Sublimat.

Mit Zinkstaub wurde in saurer und alkalischer Phase zur Leukobase reduziert. Wenn man in saurer Phase nicht zu energisch reduzierte, wurde die Lösung durch den Luftsauerstoff wieder gefärbt, d. h. die Lösung färbte sich von oben her wieder braunrot, nicht aber karminrot.

Beim schwachen Erwärmen der wässerigen roten Farbstofflösung mit konzentrierter Salpetersäure geht die Farbe in hellgelb über. Diese Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Sowohl im Aetherauszug wie im Ausgeschüttelten fand man einen gelben Rückstand (Pikrinsäure: *Schmidt*, vergl. p. 10).

Die violette ammoniakalische Lösung der Laccainsäure färbt sich auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelb, beim Kochen wird die Lösung farblos. Beim Behandeln in neutraler oder saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd bleibt sie rot oder wird höchstens heller.

Eine Laccainsäure-Eisessig-Lösung wurde mit 5%igem Bromeisessig versetzt. Da nun die Laccainsäure die Lösung intensiv rot färbte, konnte nicht beurteilt werden, ob Brom addiert wurde. Doch schied sich beim Eingiessen in Wasser ein hellgelber Niederschlag aus.

## 2. Derivate der Laccainsäure.

### A. Azetylprodukt.

*a) Mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat.*

1,5 g Laccainsäure, 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g entwässertes Natriumazetat wurden am Rückflusskühler über freiem Feuer eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Diese Erhitzungsdauer erwies sich als viel zu lang, denn das Reaktionsprodukt bildete eine braunschwarze Masse. Der Farbstoff verträgt diese Methode nicht. Im folgenden Versuch wurde im selben Mengenverhältnis der verschiedenen Ingredienzien nur solange vorsichtig auf freiem Feuer erhitzt (einige Sekunden), bis die Farbe der Lösung von rot in gelb umschlug. Hier wurde der Azetylierungsvorgang unterbrochen und zwecks Ausscheidung des Produktes in Wasser gegossen. Dann wurde mit Soda neutralisiert und mit Essigäther mehrmals ausgeschüttelt. Die getrockneten Essigätherauszüge wurden zur Trockene verdampft. Dabei zeigte es sich, dass die Ausbeute bei dieser Azetylierungsmethode gering war. Die Kristallisationsversuche mit

Chloroform zeitigten nur amorphe Fällungen. Aus diesen Gründen wurde diese Methode nicht weiter verfolgt. Bei einem nächstfolgenden Versuch wurde während einer Stunde nur bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Es zeigte sich, dass dabei überhaupt keine Azetylierung eintrat, d. h. es erfolgte kein Farbenumschlag, und beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser fiel nichts aus.

*b) Mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure (Dimroth).*

1,5 g Laccainsäure wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 6—10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Wenn der Farbstoff fein verrieben war, löste er sich in dieser Mischung glatt. Nach ca. 10 Minuten liess man unter Kühlung Wasser zufliessen. Das ausgeschiedene Azetylprodukt wurde in Essigäther aufgenommen und der Essigäther abdestilliert. Den Destillationsrückstand liess man im Vakuum-Exsiccator stehen bis kein Geruch nach Essigsäureanhydrid mehr festzustellen war. Dieses Rohprodukt wurde im ca. sechsfachen Eisessig gelöst und zur Kristallisation gestellt.

Trotzdem die Dimroth'sche Methode genau befolgt worden war, konnte entgegen seinen Erfahrungen kein kristallinisches Produkt erhalten werden. Man konnte zwar einige Kristalle beobachten, die sich jedoch nicht von der dickflüssigen öligen Mutterlauge trennen liessen.

Da man annehmen konnte, dass das Misslingen der Azetylierung eventuell der mangelnden Reinheit der Laccainsäure zuzuschreiben war, wurde der Versuch mit einem mehrmals umkristallisierten Präparat wiederholt.

Das Gemisch wurde 10 Minuten lang geschüttelt, zur vollständigen Lösung der Laccainsäure brachte man sie kurze Zeit auf das Wasserbad und liess sie dann erkalten. Darauf fügte man soviel gekühltes Wasser langsam zu, bis sich alles Harz ausgeschieden hatte. Dann stellte man einen Tag beiseite. Beim Stehen ging das harzige Azetylprodukt in einen harten braungelben pulverigen Niederschlag über. Davon wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das rohe Azetylprodukt erwies sich als ätherunlöslich, jedoch als löslich in Chloroform und Essigäther. Der gewaschene Filterrückstand roch noch stark nach Essigsäure. Um ihn davon zu befreien, löste man in Chloroform. Nach dem Abdampfen des

Chloroforms erhielt man ein geruchloses Präparat. Beim Eingiessen in Wasser zur Abscheidung des Azetylproduktes schied dieses sich nicht vollständig aus. Die Lösung erschien noch gelb gefärbt. Um auch dieses gelöste Reaktionsprodukt zu gewinnen, schüttelte man mit Essigäther aus. Chloroform eignete sich zu diesem Zweck weniger gut, weil sich die Lösung leicht emulgierte und dadurch Verluste entstanden. Sowohl die harzige in Chloroform gelöste Ausscheidung als auch der Verdampfungsrückstand des mit Essigäther ausgeschüttelten löslichen Azetylproduktes zeigten folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Leicht löslich in Aethylalkohol, Azeton, Chloroform, Eisessig.

Schwer löslich in Benzol und Aether.

*Kristallisation des Azetylproduktes.*

Da mit Eisessig allein im früheren Versuch mit dem aus dem weniger reinen Farbstoff gewonnenen Azetylprodukt keine guten Ergebnisse erzielt worden waren, wurden nun andere Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische ausprobiert. Eine sehr konzentrierte heiss gesättigte Aethylalkohollösung wurde sofort gekühlt. Unter dem Mikroskop bestand die dabei entstehende amorphe Ausscheidung aus einer farblosen und einer gelben Substanz. Da letztere jedoch amorph und von der ersteren nicht zu trennen war, versuchte man das Azetylprodukt aus einer Alkohol-Wassermischung zu kristallisieren. Zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung setzte man vorsichtig gerade soviel Wasser zu, dass eine Trübung einsetzte, und liess langsam verdunsten. Auch hier wieder erhielt man nach längerem Stehen dasselbe Gemisch eines farblosen und gelben Niederschlages wie aus der konzentrierten Alkohollösung. Hierauf versuchte man aus einer konzentrierten Eisessiglösung durch Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung zum Ziel zu gelangen. Der Erfolg war soweit zufriedenstellender, als im gelben Anteil ganz feine Nädelchen zu beobachten waren. Jedoch gelang es auch hier nicht, die beiden Fraktionen voneinander zu trennen. Bei weiteren Kristallisationsversuchen aus heiss gesättigten Lösungen von Azeton, Chloroform, Alkohol verschiedener Konzentration und Gemischen von Chloroform und Benzol, waren die Erfolge nicht besser, indem man stets eine farblose amorphe Abscheidung in einer braunen Lösung fand. Wurde von ersterer abfiltriert und nochmals stehen gelassen, fand man wiederum einen farblosen amorphen Nieder-

schlag, daneben eine braungelbe amorphe Abscheidung und vereinzelte kleine gelbe Kristallnadeln.

Da kein rein kristalliner Körper erhalten werden konnte, suchte man durch eine andere Esterifizierung ans Ziel zu gelangen.

### B. Benzoylierung

*α) mit Benzoylchlorid.*

0,5 g Laccainsäure wurden in 13,5 g 10%iger Natronlauge gelöst und zur alkalischen Lösung bei 0 Grad allmählich das Benzoylchlorid unter kräftigem Schütteln zufliessen gelassen. Man wartete vor jedem weiteren Zusatz bis der Geruch des Säurechlorids verschwunden war. Es schied sich eine gelbliche schmierige Masse aus. Die violette Lösung wurde davon abgegossen und das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt. Dabei wurde dieses harzig und plastisch, keineswegs pulverig und hart. Beim folgenden Auswaschen mit warmem Wasser formten sich zum Teil ölige Tropfen, die durch das Filter liefen. Bei einem folgenden Versuch wurde das Ganze, d. h. die ausgeschiedene Masse und die violette Lösung, gemeinsam behandelt. Man setzte soviel Natronlauge zu, bis sich alles löste, und säuerte dann mit verdünnter Salzsäure an. Dabei fiel ein hellrosa gefärbter Niederschlag aus. Er wurde mit heissem Wasser ausgewaschen. Er war darin teilweise löslich. (Benzoesäure.)

Sehr leicht löslich ist das Benzoylprodukt in Alkohol, Azeton und Essigsäureanhydrid, teilweise in Aether, unter Zurücklassung rötlicher Flocken. Um von der Benzoesäure, dem Benzoesäureanhydrid, dem Benzoylchlorid und von unveränderter Laccainsäure zu trennen, wurde das Benzoylprodukt in Aether gelöst. Diese Lösung schüttelte man mit 5%iger Soda aus. Die Sodalösung färbte sich karminrot und die ätherische Lösung hellte sich zusehends auf bis sie schliesslich farblos wurde. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieb kein Rückstand. In den Sodaauszug ging neben der Benzoesäure usw. also auch der Benzoylester über, sodass auf diese Weise sich keine Trennung erzielen liess.

Anstatt weitere Versuche mit Benzoylchlorid auszuführen, ging man dazu über, mit Dinitrobenzoylchlorid zu verestern, weil im allgemeinen hier schwerer lösliche und leichter kristallisierende Derivate zu erhalten sind.

### β) *mit Dinitro- (1-3-5)-benzoylchlorid.*
Nach *Reichstein.*

Zwecks Reinheitsprüfung wurden 0,4 g Dinitrobenzoylchlorid des Handels in 10 ccm absolutem Aether gelöst. Die Lösung wurde zweimal gründlich mit 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt und dann dreimal mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Nach dem Abdampfen des Aethers verblieb nur ein minimaler Rückstand. Das Handelspräparat erwies sich also als rein, so dass auf das Umkristallisieren zwecks Reinigung verzichtet werden konnte.

Der absolute Aether wurde auf übliche Weise durch mehrtägiges Aufbewahren über Chlorkalzium, darauf folgendes Stehenlassen über metallischem Natrium und Destillieren über Natrium hergestellt und über frischem Natrium aufbewahrt.

Auch die Darstellung von absolutem Benzol geschah durch Destillation über metallischem Natrium.

Das absolute Pyridin wurde, da es nicht lange trocken haltbar ist, über Aetzkali aufbewahrt und kurz vor Gebrauch darüber abdestilliert.

Da die Laccainsäure in Benzol unlöslich ist, wendete man Pyridin als Lösungsmittel an.

Die Veresterung wurde folgendermassen ausgeführt: Zu einer Lösung von 1,2 g Dinitrobenzoylchlorid in möglichst wenig absolutem Benzol setzte man 0,2 g Laccainsäure, in 4 g Pyridin gelöst, zu, und liess mit einem Chlorkalziumrohr verschlossen 24 Stunden im Eisschrank stehen.

Beim Vereinigen der beiden Lösungen trat Erwärmung ein. Die rote Farbe der Laccainsäure verschwand und gleichzeitig trat ein weisser feiner Niederschlag auf. Nach dem Stehenlassen im Eisschrank war die Lösung braungelb geworden. Zur vollständigen Veresterung wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, und nach dem Erkalten 12—14 ccm absoluter Aether zugesetzt. Dabei fiel erneut ein Niederschlag aus. Dann wurde filtriert. Die Lösung liess sich schwer vom Niederschlag trennen. Sie wurde mit 5%iger Salzsäure ausgeschüttelt, wobei eine Trübung auftrat. Beim darauffolgenden Behandeln mit 10%iger Natronlauge färbte sich letztere tief rotviolett, wobei sich die Aether-Benzollösung aufhellte und fast farblos wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen hinterliess die letztere nur eine Spur eines roten Rückstandes. Der Filterrückstand, der in der

Hauptsache Pyridinchlorhydrat enthielt, wurde ebenfalls aufgearbeitet, weil er bräunlich gefärbt war. Doch liess sich mit Benzol eine nur schwach gelb gefärbte Lösung gewinnen. Da die Laccainsäure selbst und das Azetylprodukt in Aether schwer löslich sind, glaubte man annehmen zu dürfen, dass der noch höher molekulare Dinitrobenzoylester erst recht ätherunlöslich ist. Daher fügte man im folgenden Versuch den Aether, der zur Verdünnung der Benzollösung diente, erst nach dem Filtrieren zu. Bei diesem Versuch wurde ferner auf das Erwärmen auf dem Wasserbad verzichtet. Nach 24-stündigem Stehen bei Eistemperatur filtrierte man unter Feuchtigkeitsabschluss vom Niederschlag ab. Fügte man jetzt dem Filtrat absoluten Aether zu, so erhielt man eine gelbe Ausscheidung. Diese wurde filtriert und mit Aether nachgewaschen. Mit diesem trotz Auswaschens nach Pyridin riechenden Produkt wurden Löslichkeitsversuche mit den bei dieser Methode üblichen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzin, Toluol vorgenommen. Doch zeigte sich bei allen sowohl in der Kälte wie in der Wärme Schwerbis Unlöslichkeit.

Bei einem dritten Versuch wurde nur 5 Minuten stehen gelassen und sofort vom weissen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat versetzte man mit absolutem Aether. Der entstehende Niederschlag, der wie oben behandelt wurde, zeigte folgende Löslichkeitsverhältnisse: In den meisten Lösungsmitteln wie Toluol, Benzin, Benzol, Petroläther, Alkohol, Chloroform, Xylol, Essigäther, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich; einzig leicht löslich in Pyridin und Azeton. Zwecks Reinigung dieser Substanz wurde auf dem Wasserbad mit Alkohol ausgezogen. Durch das Auswaschen mit Aether war von etwa anhaftendem unverändertem Dinitrobenzoylchlorid gereinigt worden, während durch das Ausziehen mit Alkohol freie Dinitrobenzoesäure entfernt wurde. Den so behandelten Ester versuchte man zu kristallisieren. Die Versuche wurden mit reinem Azeton und Gemischen von Alkohol-Azeton, Wasser-Azeton vorgenommen. Es wurden jeweilen heiss gesättigte Lösungen hergestellt, die man rein oder mit den andern Lösungsmitteln bis zur schwachen Trübung versetzt im Eisschrank aufbewahrte. Sowohl nach längerem wie kürzerem Stehen erwies sich der ausgefallene Ester immer als amorph.

Daher suchte man auf dem Wege über die α-Naphtylaminverbindung des Esters zu einem kristallinischen Produkt zu gelangen.

Der Ester wurde in möglichst wenig 80%igem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von α-Naphtylamin in ebenfalls 80%igem Alkohol vermischt. Die orangegelbe Lösung des Esters färbte sich auf Zusatz des überschüssigen α-Naphtylamins dunkelrot, doch trat kein Niederschlag auf.

### C. Methylierungsversuche.

*a) Mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung.*

Zu einer Lösung von 0,5 g Laccainsäure in 2,6 g 10%iger Natronlauge gab man 0,83 g Dimethylsulfat tropfenweise zu und schüttelte ca. eine halbe Stunde. Das Methylderivat schied sich als dunkle Masse ab. Diese wurde abfiltriert, ausgewaschen und auf Löslichkeit geprüft. Zum Unterschied von der Laccainsäure war das Methylderivat in verdünnter Natronlauge unlöslich, in Benzol zum Teil löslich. In konzentrierter Schwefelsäure ging es mit violetter Farbe in Lösung. Das Methylierte wurde mit Benzol ausgezogen. Dabei ging nur ein Teil des Methylierten in Lösung. Das Benzolunlösliche wurde mit der Mutterlauge vereinigt und beides einer nochmaligen Methylierung unterworfen, um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten. Diesen Vorgang des Methylierens und nachfolgenden Ausziehens des Reaktionsprodukts mit Benzol wiederholte man mehrmals. Die verschiedenen Benzolauszüge wurden vereinigt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand war von braunroter Farbe.

*Löslichkeit des mit Benzol ausgezogenen Methylierungsproduktes.*

| Lösungsmittel | In der Kälte | Beim Erwärmen | Farbe der Lösung |
|---|---|---|---|
| Alkohol ..... | leicht löslich | leicht löslich | rot |
| Chloroform .. | s. l. l. | s. l. l. | dunkelrot |
| Benzol ..... | s. l. l. | s. l. l. | intensiv rot |
| Aether ..... | schwer löslich | schwer löslich | gelb |
| Eisessig ..... | teilweise löslich | leicht löslich | rot |

*Kristallisationsversuche.*

Es wurden heissgesättigte Lösungen des Methylproduktes in Eisessig, Chloroform, Benzol dargestellt und stehengelassen. Es gelang nicht, ein rein kristallinisches Produkt zu erhalten.

*b) Mit Diazomethan in neutraler Lösung.*

Die ätherische Lösung von Diazomethan wurde frisch aus Nitrosomethylurethan dargestellt.

10 ccm Nitrosomethylurethan wurden mit 50 ccm absolutem Aether verdünnt und zum Sieden erhitzt. Zur heissen Lösung fügte man tropfenweise 15 ccm 25%ige methylalkoholische Kalilauge. Nachdem alle Kalilauge in Reaktion getreten war, setzte man den Destillierkolben wieder auf das schwach siedende Wasserbad und destillierte solange weiter, bis der Kolbeninhalt farblos wurde. Das überdestillierende gelbe Diazomethan wurde in eisgekühltem absolutem Aether aufgefangen.

Bei den Vorversuchen wählte man je eine Lösung von Laccainsäure in Methylalkohol und eine Suspension in absolutem Aether. Es wurde mit einem Ueberschuss der Diazomethanlösung gearbeitet.

Beim ersten Vorversuche hatte man 0,42 g Laccainsäure in 10 ccm Methylalkohol gelöst. Dann fügte man allmählich 25 ccm der frisch bereiteten 1 %igen ätherischen Diazomethanlösung zu.

Beim zweiten Vorversuch, wo in Suspension gearbeitet wurde, hatte man 0,2 g trockene Laccainsäure in 4 g absolutem Aether aufgeschwemmt. In diesem Falle wurden 15 ccm der Diazomethanlösung zugefügt. Beide Versuche zeigten sehr geringe Gasentwicklung. Daher wurde hier nicht wie üblich während 24 Stunden bei Eistemperatur stehen gelassen, sondern bei ca. 20 Grad aufbewahrt. Man musste natürlich dafür sorgen, dass sich weder das Diazomethan noch der Aether verflüchtigten. Trotzdem keine sichtbare Reaktion stattgefunden hatte, konnte bei beiden Versuchen doch eine Veränderung beobachtet werden: In der methylalkoholischen Lösung war sehr wenig eines feinen rotbraunen Niederschlags vorhanden während in der ätherischen Suspension die Farbe der aufgeschwemmten Laccainsäure vom Hellrot in ein Dunkelrot übergegangen war.

Zunächst wurde dieser letztere Vorversuch weitergeführt, da die Ausbeute an Benzollöslichem in diesem Falle grösser war als beim Arbeiten in methylalkoholischer Lösung. Die ätherische Lösung wurde vom darin aufgeschwemmten Farbstoff abfiltriert und zur Trockene verdampft. Es hinterblieb eine Spur einer braun-

gelben öligen Substanz. Der Filterrückstand wurde mit Aether ausgewaschen, getrocknet und wie bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat mit Benzol ausgezogen. Was sich nicht in Benzol löste, wurde einer nochmaligen Methylierung unterworfen.

Bei Versuchen, wo die Diazomethanlösung direkt zur fein pulverisierten Laccainsäure zugefügt wurde, zeigte sich eine ziemlich heftige Gasentwicklung, die in vermindertem Mass noch stundenlang anhielt.

Die oben genannten, vereinigten Benzolauszüge wurden auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Die letzten Reste von Feuchtigkeit konnten erst im Vakuum-Exsiccator entfernt werden. Das so gewonnene Methylderivat zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das durch Methylierung mit Dimethylsulfat erhaltene.

Um eventuell nur partiell methylierte Produkte zu entfernen, wurden bei den späteren Versuchen mit grösseren Mengen Substanz die Benzolauszüge nicht mehr zur Trockene gebracht, sondern diese lediglich konzentriert und mit 2%iger Natronlauge durchgeschüttelt. (Trennung von total Methyliertem und partiell Methyliertem.) Dieses Ausschütteln mit Natronlauge wiederholte man so oft, bis die Lauge farblos erschien, dann trocknete man die Benzolauszüge und dampfte das Benzol ab. Um eine Verseifung des partiell methylierten Anteils in der Lauge zu verhindern, säuerte man diese sofort an, filtrierte vom entstandenen Niederschlag ab und schüttelte die noch gelb gefärbte Lösung mit Chloroform aus.

Nach dreimaligem aufeinanderfolgendem Methylieren wurden ca. 55% der Laccainsäure benzollöslich. Das durch 2%ige Natronlauge unveränderte Totalmethylierte betrug 43% und das in Natronlauge lösliche nur Partiellmethylierte 26%. Beim Ausschütteln mit Natronlauge und Chloroform gehen ca. 30% verloren.

Das Totalmethylierte versuchte man aus folgenden Lösungsmitteln zu kristallisieren: Alkohol, Chloroform, Essigäther, Azeton, Eisessig. Im Alkohol bestand die Ausscheidung aus farblos erscheinenden Nadeln und amorphen gelben Partikeln. Auch aus dem Chloroform schied sich neben den braunen vereinzelten Partikeln eine farblose amorphe und zum Teil drusenartig klein kristallisierende Substanz aus. Doch am besten kristallisierte die Substanz aus Essigäther oder Eisessig, wo ein grosser Teil des Niederschlages aus hellgelben Nadeln und Nadelbüscheln bestand.

Da dieser Weg zu einem Ziel zu führen schien, wurden 12 g Laccainsäure in der obigen Weise behandelt. Bei der ersten Methy-

lierung fügte man langsam zu der fein verriebenen Laccainsäure 580 ccm Diazomethanlösung. Dabei fand eine ziemlich heftige Stickstoffentwicklung statt. Nach 24-stündigem Stehen bei 0 Grad filtrierte man ab, wusch auf dem Filter den Rückstand mit Aether nach und zog ihn dann mit genügend Benzol am Rückflusskühler drei- bis viermal heiss aus. Hierauf trocknete man den benzolunlöslichen Farbstoff sorgfältig und wiederholte den Methylierungsprozess. Auch hier trennte man vom Totalmethylierten durch Ausschütteln mit 2%iger Natronlauge. Bei den Kristallisationsversuchen des Totalmethylierten dieser Menge waren aber weder aus Eisessig noch aus Essigäther Kristalle zu erhalten. Es wurde auch in absolutem Alkohol und Methylalkohol gelöst. Doch war in allen Fällen die Ausscheidung amorph. Es konnte nicht aufgeklärt werden, aus welchem Grund bei diesem Hauptversuch keine Kristallisation mehr eintrat.

### 3. Zinkstaubdestillation.

*Lüdy* beschreibt in seiner Arbeit eine Zinkstaubdestillation. Er wies im Destillat mit der Reaktion nach *Tambor* Anthracen nach: Beim Oxydieren mit Eisessig und Kaliumbichromat erhielt er einen Körper, der beim folgenden Erhitzen mit Kalilauge und Zinkstaub eine rote Färbung ergab, die nach einiger Zeit verschwand.

Es sollte etwas mehr dieses Destillates dargestellt werden, um noch andere Reaktionen auf Anthracen machen zu können. Es wurden verschiedene Methoden der Zinkstaubdestillation ausprobiert, wie Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom, im Vakuum, Mikrozinkstaubdestillation. Ferner versuchte man das günstigste Verhältnis des Laccainsäure-Zinkstaubgemisches herauszufinden. Die besten Resultate erhielt man in möglichst grosser Verdünnung der Laccainsäure in Zinkstaub im beidseitig geöffneten Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom.

Die Destillation wurde folgendermassen ausgeführt: In ein ca. 60 cm langes Verbrennungsrohr, das am einen Ende ausgezogen war, brachte man zuerst einen Asbestpfropfen, dann eine ca. 3 cm lange Schicht Zinkstaub und schliesslich die Laccainsäure-Zinkstaubmischung (1 : 150 bis 1 : 200). Das Rohr wurde geklopft um eine Rinne entstehen zu lassen und auf einen schräg gestellten elektrischen Verbrennungsofen gebracht. Das obere ausgezogene Ende des Rohres verband man mit einem Wasserstoff entwickelnden

Kippschen Apparat, während das untere Ende durch einen Stopfen mit einem in Wasser tauchenden Glasrohr verschlossen war.

Jedesmal wurden ca. 0,5 g Laccainsäure der Zinkstaubdestillation unterworfen. Dieser Versuch wurde sechsmal wiederholt. Nachdem das Rohr luftfrei war, begann man allmählich vom Asbestpfropfen aus zu heizen. Das Destillat, das ca. 3,5% der angewendeten Menge Laccainsäure ausmachte, war übelriechend, hellgelb gefärbt, dickflüssig und erstarrte zum Teil beim Erkalten. Ausserdem entwickelten sich während der Destillation weisse Dämpfe, die sich im vorgelegten wassergefüllten Becherglas als vereinzelte Flocken niederschlugen. Im Zinkstaub selbst blieb nichts übrig. Die Destillation von 0,5 g Farbstoff war innerhalb ca. 2 Stunden beendet.

Zur Reinigung wurde das Rohdestillat mit wenig Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Sobald die Lösung vom Wasserbad entfernt wurde, trat eine starke Trübung ein. Nach dem völligen Erkalten wurde abgenutscht. Der Filterrückstand wurde weiter durch Sublimation gereinigt, wobei nur ein Teil sich zunächst auf dem Deckglas in Tröpfchen niederschlug, die nach dem Erkalten in sehr feinen Nadeln kristallisierten. Der andere Teil verkohlte. Nach drei- bis viermaliger Sublimation waren die anfänglich hellgelb gefärbten Nadeln beinahe farblos geworden. Da nur kleine Destillatmengen zur Verfügung standen, musste der Mikroschmelzpunktapparat zu Hilfe genommen werden. Bei 172—174 Grad brachen die Nadeln in kurze Stücke und verflüchtigten sich ohne zu schmelzen.

Mit dem Rohdestillat wurde noch ein Pikrat dargestellt. Dies geschah durch Zufügen einer bei 30—40 Grad gesättigten Pikrinsäurealkohollösung zum Rohdestillat. Das Additionsprodukt war zwar nicht rot kristallinisch, sondern braunrot und amorph.

**4. Anderer Abbau des Stocklacks zur Gewinnung der Laccainsäure.**

Es sollte versucht werden, den Stocklack mit neutralen organischen Lösungsmitteln, in denen die Laccainsäure unlöslich ist, soweit abzubauen, dass nach Möglichkeit schliesslich nur letztere zurückblieb. Zu diesem Zwecke stellte man durch einen Vorversuch mit 1 g Droge fest, dass zunächst mit Aether ein beträchtlicher Teil des nicht aus Laccainsäure bestehenden Anteils ausgezogen werden kann. Daher wurde eine grössere Menge (ca. 100 g) Stocklack im Soxhletapparat solange mit Aether ausgezogen, bis letzterer farblos war. Der Stocklackrückstand war schwammig, plastisch

und etwas heller gefärbt. Auf diese Weise wurde ein Teil des Harzes und das Erythrolaccin entfernt. Anschliessend extrahierte man den Rückstand der Reihe nach mit Xylol, Chloroform und Alkohol. Die Extraktion wurde so durchgeführt, dass man mit dem Lösungsmittel jeweilen eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzte, abfiltrierte und mit neuen Mengen des Extraktionsmittels diesen Prozess solange wiederholte, bis eine Probe desselben nach halbstündigem Erhitzen keinen Verdunstungsrückstand hinterliess. Schliesslich löste man aus dem noch verbleibenden Rückstand die Laccainsäure durch Mazerieren mit Wasser heraus, wobei ausser der Laccainsäure selbst noch Zucker und anorganische Salze in Lösung gehen. Da mit Wasser jedoch der rote Farbstoff nur teilweise herausgelöst wurde, extrahierte man den Lackrückstand noch mit Azeton. Was jetzt noch an rotem Farbstoff in der Droge zurückblieb, war der sogenannte Absorptionsfarbstoff, der sich nur mit Sodalösung entziehen liess. Aus dieser wurde er durch Ansäuern gewonnen, wobei er in Flocken ausfiel.

Weil die Kristallisation der Laccainsäure in den verschiedenen Lösungsmittelfraktionen schlechter war als bei der Bleimethode, liess man dieses komplizierte und kostspielige Verfahren beiseite, obwohl auch auf diese Art die Laccainsäure hätte isoliert werden können.

### 5. Darstellung der Laccainsäure nach Dimroth.

Nachdem durch die vorstehend geschilderten Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wurde, dass der nach der Bleimethode erhaltene Farbstoff nicht einheitlich ist, schien es geboten, die Laccainsäure nach Dimroth zu gewinnen, um festzustellen, ob dieses Produkt einheitlicher sei.

Zu diesem Zwecke trug man ca. 100 g zerkleinerten Stocklack in 1,2 Liter destillierten Wassers von 50 Grad Wärme ein. Die Flüssigkeit rührte man kräftig um und liess dann 12 Stunden stehen. Die klare dunkelrote Lösung wurde abgehebert und mit 1,6 ccm Eisessig angesäuert (Ausfällen von Harz). Nach dem Filtrieren dampfte man über freiem Feuer auf 160—200 ccm ein und versetzte mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure. Sofort trat eine Trübung auf. Der Farbstoff schlug sich als zinnober- bis rotbraunes Pulver nieder, das nicht kristallinisch war und es auch nicht nach mehrtägigem Stehen wurde. Dieses Rohprodukt kristallisierte man aus dem vierfachen Gewicht 85%iger Ameisensäure um. Nach eintägigem Stehen

wurde abgenutscht, mit Ameisensäure, Eisessig und Aether nachgewaschen und schliesslich bei 60 Grad getrocknet. Dieses Produkt stellt nach *Dimroth* seine reine Laccainsäure dar.

Beobachtet man nun diesen Farbstoff unter dem Mikroskop, so zeigt sich dasselbe Bild wie beim nach der Bleimethode hergestellten. Neben den roten, zu dichten Gruppen vereinigten Nadeln, entdeckte man gelbe derbe Prismen, die zu Drusen vereinigt sind. *Dimroth* schrieb die verschiedene Farbe der Kristalle ihrer verschiedenen Grösse zu.

### 6. Trennungsversuche mit Hilfe von Lösungsmitteln.

Die Laccainsäure löst sich in der Kälte schwer in Alkohol. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad löst sie sich leichter. Aus der eingedampften Lösung fallen zweierlei Kristalle aus. Man versuchte zunächst durch Lösen in Alkohol verschiedener Konzentration zum Ziel zu gelangen. Beim Kristallisieren aus 70 und 80%igem Alkohol erhielt man ein Gemisch von beiden Kristallformen. Im 60%igen Alkohol waren die hellgelben derben Kristallprismen angereichert. Sie wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 60%igem Alkohol zu isolieren versucht. Doch musste man die Erfahrung machen, dass sie bei zunehmender Reinheit stets schwerer darin löslich wurden. Eine bessere Löslichkeit konnte weder durch Zusatz von Alkohol noch durch Wasser erreicht werden. Daher löste man in verdünnter Sodalösung, die dann sofort mit Salzsäure neutralisiert wurde. Aus dieser Lösung schied sich der Niederschlag jedoch amorph aus.

Hierauf versuchte man durch Umkristallisieren des Rohfarbstoffes aus Wasser zum Ziele zu gelangen. Auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad ging nicht alle Laccainsäure in Lösung. Der braungefärbte Rückstand wurde nicht weiter verarbeitet. Den wasserlöslichen Teil des Rohfarbstoffs engte man auf dem Wasserbad ein und stellte in den Eisschrank. Nach einem Tag war ein geringer dunkelroter amorpher Niederschlag vorhanden. Davon wurde abfiltriert und nun ca. eine Woche stehen gelassen. Die nach dieser Zeit entstandene Fällung war hell zinnoberrot und bestand unter dem Mikroskop zum grössten Teil aus sehr kleinen roten Nadeln. Daneben waren stets noch die schon früher erwähnten gelben Prismen vorhanden.

Auch bei Verwendung einer grösseren Menge von Rohfarbstoff (ca. 10 g) gelang es nicht, durch diese Methode die Laccainsäure

rein kristallinisch zu erhalten und von den gelben Beimengungen vollständig zu befreien.

Wenn grosse Mengen Farbstoff zur Verfügung stehen, wäre es voraussichtlich wohl möglich, durch sehr häufiges Umkristallisieren aus Wasser schliesslich zu einem reinen Produkt zu gelangen. Indessen ist diese Methode sehr verlustreich. Es wurde daher vorgezogen, einen andern Weg zu suchen.

Als nächstes Lösungsmittel versuchte man Methylalkohol. Beim Vorversuch erhitzte man kürzere Zeit wenig des Rohfarbstoffs auf dem Wasserbad mit Methylalkohol. Letzterer färbte sich intensiv gelbrot. Diese Lösung filtrierte man heiss von noch ungelöstem Farbstoff ab, engte auf dem Wasserbad ein und liess dann stehen. Nach einem Tag erwies sich der ausgefallene Niederschlag unter dem Mikroskop als gelbe Plättchen und Prismen. Wurde noch länger stehen gelassen, so fielen ausser den erwähnten Kristallen noch feine rote Nadeln aus.

Als nächstfolgendes Lösungsmittel wendete man den Essigäther an. Mit Essigäther ging beim Erwärmen nur ein geringer Teil der Laccainsäure in Lösung. Nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Farbstoff wiederholte man das Extrahieren desselben mit Essigäther. Die anfangs orangerot gefärbten Essigätherauszüge nahmen eine immer hellere gelbere Farbe an, bis sie bei weiterem Extrahieren schliesslich ganz farblos wurden. Die vereinigten Essigätherauszüge wurden konzentriert, doch vermochten sie beim Stehenlassen nicht zu kristallisieren. Die entstandene Fällung erwies sich unter dem Mikroskop im Gegensatz zum Essigäther unlöslichen Anteil als gelb, während letzterer rot war. Man versuchte, nachdem der Essigäther vollständig abgedampft worden war, den Rückstand aus Methylalkohol zu kristallisieren, da der erste Versuch darauf hinzuweisen schien, dass Methylalkohol ein günstiges Kristallisationsmittel für die gelbe Fraktion der Laccainsäure sei. Schon die erste Ausscheidung des in Methylalkohol gelösten Rückstandes war fast gänzlich in gelben derben Kristallplatten und Prismen kristallisiert.

Der in Essigäther unlösliche Teil der Laccainsäure sollte zu kristallisieren versucht werden. Dazu wählte man als Kristallisationsmittel Wasser. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad mit einer genügenden Menge Wasser, ging schliesslich der grösste Teil in Lösung. Auch diese Lösung engte man vor dem Kristallisieren ein. Nach einem Tag erhielt man eine Fällung, die aus einer

zum Teil amorphen, zum Teil aus feinen Nadeln und Nadelgruppen bestehenden rein roten Substanz bestand.

Diese beiden Vorversuche zeigten, dass mit Essigäther eine Trennung der Laccainsäure in einen gelben, aus Methylalkohol in Prismen kristallisierenden Anteil, und einen aus Wasser in roten Nadeln kristallisierenden, zu bewerkstelligen war.

Bevor der ganze Vorrat an Laccainsäure auf diese Weise behandelt wurde, machte man einen Gegenversuch, d. h. der in Essigäther unlösliche Teil wurde mit Methylalkohol und der in Essigäther lösliche Teil mit Wasser behandelt. Dieser Versuch sollte zeigen, ob wir es wirklich mit zwei verschiedenen Substanzen zu tun haben, oder ob dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln (Methylalkohol, Wasser) in verschiedener Form und Farbe kristallisiert.

Der Einfachheit halber seien im folgenden der Essigäther lösliche gelbe Farbstoff β-Laccainsäure und der wasserlösliche rote Farbstoff α-Laccainsäure genannt. Der Farbstoff α-Laccainsäure löste sich auch in Methylalkohol, aber viel schwerer als die β-Laccainsäure. Diese letztere war sogar sehr leicht löslich in Methylalkohol. In diesem Falle liess sich von der α-Laccainsäure in Methylalkohol keine konzentrierte Lösung darstellen, weil sich schon beim Erkalten ein amorpher dunkelroter Niederschlag ausscheidet. Auch beim sorgfältigen Arbeiten in verdünnterer Lösung konnte nur eine amorphe Abscheidung erhalten werden.

Die β-Laccainsäure löste sich schwer mit gelblicher Farbe in Wasser. Es liess sich auch hier keine konzentrierte Lösung darstellen. Diese Verhältnisse stellte man fest im Gegensatz zur α-Laccainsäure, die sich ziemlich leicht mit intensiv roter Farbe in Wasser löste. Die Lösung konnte sehr stark eingeengt werden, ohne dass eine Ausscheidung stattfand. Aus der wässerigen Lösung der β-Laccainsäure kristallisierten nach mehrtägigem Stehen sehr kleine gelbe Plättchen. (α-Laccainsäure kristallisierte aus Wasser in feinen roten Nadeln.)

Die Hauptmenge der noch vorhandenen Laccainsäure wurde wie folgt verarbeitet:

Ca. 35 g Farbstoff wurden zuerst in einer Achatschale möglichst fein zerrieben, dann in einer genügenden Menge Essigäther aufgeschwemmt und ca. eine Viertelstunde auf dem Wasserbad geschüttelt. Der orangerote Essigätherauszug wurde abfiltriert und der mit

Essigäther gewaschene und getrocknete Filterrückstand wieder sorgfältig verrieben und aufs neue auf dem Wasserbad mit frischem Essigäther der Extraktion unterworfen. Dieses Verfahren wurde solange wiederholt, bis der anfangs orangegelbe Essigätherauszug nur mehr schwach gefärbt erschien. Während die ersten Essigätherauszüge noch einen Stich ins Rötliche zeigten, waren die letzten ziemlich rein gelb. So wurde eine Trennung in erste (1—6) und letzte (6—12) Auszüge vorgenommen. Diese getrennt aufgearbeiteten β-Laccainsäure enthaltenden gelblichen Auszüge befreite man vom Essigäther und kristallisierte den Rückstand aus Methylalkohol. Obwohl die β-Laccainsäure in Methylalkohol sehr leicht löslich ist, eignet sich dieser sehr gut als Kristallisationsmittel. Die erste Ausfällung war schon rein kristallinisch und von einheitlich gelber Farbe. Dies trifft besonders für die letzten Auszüge zu, während die ersten noch Spuren des roten Farbstoffs enthalten. Die Löslichkeit in Methylalkohol nahm beim weiteren Kristallisieren rasch ab, was wohl durch zunehmende Reinheit zu erklären ist.

Der Essigäther unlösliche Rückstand, der den grössten Teil der Rohlaccainsäure darstellte, wurde von noch anhaftendem Essigäther befreit und aus Wasser kristallisiert. Beim 4stündigen Ausziehen mit Wasser auf dem Wasserbad löste sich der grösste Teil. Der gelöste rote Farbstoff wurde abfiltriert und auf das halbe oder einen Drittel des Volumens konzentriert. Dann wurde wieder filtriert, bei gewöhnlicher Temperatur erkalten gelassen und schliesslich in den Eisschrank gestellt. Auch bei diesem Farbstoff der α-Laccainsäure hatte die Kristallisationsfähigkeit in Wasser gegenüber dem Rohfarbstoff stark zugenommen. Die erste Abscheidung bestand zum grössten Teil aus sehr kleinen heller oder dunkler roten sternförmigen dichten Gruppen von feinen Nadeln. Daneben fanden sich noch amorphe rote Abscheidungen. Beim weiteren Umkristallisieren nahm der kristallinische Anteil immer mehr zu, so dass nach ca. 5maliger Kristallisation der Farbstoff als kristallinisch einheitliches Produkt erhalten wurde.

Trotzdem beide isolierten Farbstoffe sehr oft kristallisiert worden waren, konnten sie nicht aschefrei erhalten werden.

Die Trennung der Rohlaccainsäure mit Essigäther ergab 75% α-Laccainsäure und 16,5% β-Laccainsäure. Durch dieses Verfahren hatte man ca. 10% Verluste.

*Eigenschaften der α-Laccainsäure.*

*Aschebestimmung.*

4,47 mg α-Laccainsäure hinterliessen 0,01 mg Asche: 0,22%.
4,543 mg α-Laccainsäure hinterliessen 0,01 mg Asche: 0,22%.

*Gewichtsverluste beim Trocknen* über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100 Grad: I. 8,06% II. 7,58%.

*Schmelzpunkt.* Die α-Laccainsäure zersetzt sich ohne zu schmelzen.

*Elementaranalyse.*

Gefunden: 1. C: 57,80% H: 3,26%
2. C: 57,82% H: 3,31%
Berechnet für: $C_{18}H_{12}O_9$ C: 58,06% H: 3,22%.

*Molekulargewicht.*

Da weder nach *Rast* noch mittels der kryoskopischen Methode das Molekulargewicht bestimmt werden konnte (wegen der Unlöslichkeit der α-Laccainsäure in den üblichen Lösungsmitteln), musste aus Analogie mit den bis jetzt gefundenen Werten für die Rohlaccainsäure die Formel $C_{18}H_{12}O_9$ als zutreffend angenommen werden.

*Eigenschaften der β-Laccainsäure.*

*Aschebestimmung.*

4,646 mg β-Laccainsäure ergaben 0,014 mg Asche: 0,30%.

*Gewichtsverlust beim Trocknen* über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100 Grad: I. 3,75% II. 3,65%.

*Schmelzpunkt.* Die β-Laccainsäure zersetzt sich ohne zu schmelzen.

*Elementaranalyse.*

Gefunden: 1. C: 58,70% H: 3,52%
2. C: 58,35% H: 3,57%
Berechnet für: $C_{20}H_{14}O_{10}$ Mol.-Gew. 414 C: 57,97% H: 3,38%
Berechnet für: $C_{20}H_{16}O_{10}$ Mol.-Gew. 416 C: 57,69% H: 3,84%
Berechnet für: $C_{25}H_{18}O_{12}$ Mol.-Gew. 510 C: 58,83% H: 3,53%

*Molekulargewichtsbestimmung.*

Das Molekulargewicht konnte nicht nach der Methode von *Rast* bestimmt werden, da der Farbstoff sich im Kampfer nicht löst. Als geeignetstes Lösungsmittel erwies sich Phenol. Es wurde nach der kryoskopischen Methode verfahren.

1. 0,07 g β-Laccainsäure in 15,47 g Phenol gelöst bewirkten eine Gefrierpunktsdepression von 0,08 Grad: Mol.-Gew.: 409.
2. 0,0931 g β-Laccainsäure in 15,47 g Phenol gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,11 Grad: Mol.-Gew.: 393.

### 7. Kapillaranalytische Untersuchungen.

Die isolierten Farbstoffe wurden schliesslich noch kapillaranalytisch und spektralanalytisch untersucht.

Beide Farbstoffe untersuchte man in:

1. neutraler, wässeriger Lösung
2. saurer, wässeriger Lösung
3. methylalkoholischer Lösung

und zwar in derselben Konzentration, d. h. je 2 mg Substanz in 2 ccm Lösungsmittel. Als Gefäss zur Aufnahme der Lösung dienten Messzylinder von 50 ccm Inhalt. Diese wurden mit Korkstopfen verschlossen. Die 1 cm breiten und 19 cm langen Kapillarstreifen befestigte man durch Einklemmen in einen diagonal geführten Spalt des Stopfens. Die Länge des Kapillarstreifens wählte man so, dass er lose bis an den Boden des Messzylinders reichte. Dabei wurde vermieden, dass er die Seitenwände desselben berührte. Nun liess man Flüssigkeit bis zu einer Höhe von 15 cm aufsteigen. Dann wurde der Streifen freihängend bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Kapillarstreifen, die mit den methylalkoholischen und neutral wässerigen Lösungen getränkt worden waren, zeigten zwischen den beiden Farbstoffen keine Unterschiede, wohl aber in den schwach angesäuerten wässerigen Lösungen. Bei der β-Laccainsäure waren folgende Zonen zu beobachten:

Zu unterst eine weinrote Zone. Darauf folgte V-förmig eine schmälere intensiv rotviolette, die mit einer blass blauvioletten abwechselte und bis zum oberen Rand des Streifens reichte, wo sie durch eine schmale waagrechte helleuchtende Zone ihren Abschluss fand.

Bei der α-Laccainsäure war dieselbe Reihenfolge der Zonen zu beobachten, aber das Zonenbild war weiter auseinandergezerrt. Während das am intensivsten gefärbte Band bei der β-Laccainsäure innerhalb des ersten Drittels des Streifens lag, reichte es bei der α-Laccainsäure bis zur Mitte.

## 8. Spektralanalytische Untersuchungen.

Es wurden die beiden Farbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure untersucht. Von beiden löste man 1 cg in 10 ccm Schwefelsäure.

Die α-Laccainsäure zeigte Auslöschung von 600 μμ an.

Die β-Laccainsäure zeigte Auslöschung von 590 μμ an.

Erst bei mehrmaligem Verdünnen bis zur blassroten Färbung der Schwefelsäurelösung zeigten sich die Absorptionsstreifen, und zwar bei beiden Farbstoffen fast an derselben Stelle.

| | Starkes Band: | Schwächeres Band: |
|---|---|---|
| α-Laccainsäure . . . . . | 540—555 μμ | 490—515 μμ |
| β-Laccainsäure . . . . . | 540—552 μμ | 490—515 μμ |

# Literatur-Angaben.


[1]) *A. Tschirch:* Handbuch der Pharmakognosie III, 2, p. 965.

[2]) *Imms* and *Chatterjee:* Indian Forest Memoirs 1915 Calcutta.

[3]) *G. J. Fowler:* Some Studies in Biochemistry. Bangalore 1924.

[4]) *S. Mahdihassan:* The third stage larva of the female lac insect. Revista Española de Entomologia VIII, 1, 1932.

[5]) *S. Mahdihassan:* Das zweite Larvenstadium der weiblichen Lackschildlaus. Zoologischer Anzeiger 1931, Bd. 94, Heft 11—12.

[6]) *S. Mahdihassan:* The males of lac and pseudo-lac insects. Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie 1931, Bd. 138, Heft 3.

[7]) *A. Tschirch:* Handbuch der Pharmakognosie III, 2.

[8]) *A. Tschirch:* Tier und Pflanze in ihren gegenseitigen Beziehungen zueinander. Mitt. d. Naturforschenden Gesellschaft Bern 1923, H. 3.

[9]) *M. Sreenivasaya* and *S. Mahdihassan:* A study of the symbiotic fungus from the Mysore lac insect. Journal of the Indian Institute of Science 1929, Bd. 12A, Heft 6.

[10]) *S. Mahdihassan:* The probable occurance of sex-reversal among lac-insects. Zeitschr. f. angewandte Entomologie 1930, Bd. XVI, H. 3.

[11]) *S. Mahdihassan:* Early sexual and other dimorphisms among lac-insects. Biologia generalis, Bd. VII, Heft 3.

[12]) *A. Farner:* Studien über den Stocklack, Diss. Bern 1898.

[13]) *F. Lüdy:* Studien über den Stocklack, Diss. Bern 1923.

[14]) *A. Tschirch:* Die Wachs-, Harz- und Farbstoffbildung bei den Cocciden. Aufbau und Abbau des Stocklacks. Chem. Umschau 1922, H. 45—46.

[15]) *H. H. Schaefer:* Beiträge zur Kenntnis des Stocklacks, Diss. Bern 1925.

[16]) *Dimroth* und *Goldschmidt:* Ueber den Farbstoff des Stocklacks. Annalen der Chemie 1913, Bd. 399, p. 62.